

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 2 7 9 3 7 8	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 279378
(43) 【公開日】 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 1 0 月 1 2 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) October 12 day
(54) 【発明の名称】 難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物、それを用いたプリプレグ及び電気配線板用積層板	(54) [Title of Invention] FLAME RESISTANCE NONHALOGEN EPOXY RESIN COMPOSITION, USE THAT PREPREG AND LAMINATED BOARD FOR ELECTRIC WIRING PANEL WHICH
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
C08L 63/00	C08L 63/00
C08G 59/40	C08G 59/40
H05K 1/03 610	H05K 1/03 610
【 F I 】	[FI]
C08L 63/00 C	C08L 63/00 C
C08G 59/40	C08G 59/40
H05K 1/03 610 L	H05K 1/03 610 L
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 9	[Number of Claims] 9
【出願形態】 O L	[Form of Application] OL
【全頁数】 7	[Number of Pages in Document] 7
(21) 【出願番号】 特願平 1 0 - 8 5 1 6 8	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10 - 85168
(22) 【出願日】 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 3 月 3 1 日	(22) [Application Date] 1998 (1998) March 31 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 0 0 4 4 5 5	[Applicant Code] 000004455
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社	[Name] HITACHI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-5794)
【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号	[Address] Tokyo Shinjuku-ku Nishishinjuku 2-1-1
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]

【氏名】大庭 健一

[Name] Obori Kenichi

【住所又は居所】茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地  
日立化成工業株式会社下館工場内[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Shimodate City Oaza Oga  
wa No. 1500 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794)  
Shimodate Works

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】中村 吉宏

[Name] Nakanura Yoshihiro

【住所又は居所】茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地  
日立化成工業株式会社下館工場内[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Shimodate City Oaza Oga  
wa No. 1500 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794)  
Shimodate Works

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】池田 謙一

[Name] Ikeda Kenichi

【住所又は居所】茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地  
日立化成工業株式会社下館工場内[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Shimodate City Oaza Oga  
wa No. 1500 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794)  
Shimodate Works

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【課題】 非ハロゲンかつ非アンチモン材料を使用し、耐熱性、耐トラッキング性、安全性が高く、かつ難燃性の優れたエポキシ樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び電気配線板用積層板を提供する。

[Problem] Nonhalogen and non-antimony material are used, heat resistance, tracking resistance and safety are high, epoxy resin composition where at same time flame resistance is superior, the prepreg and laminated board for electric wiring panel which use this are offered.

【解決手段】 エポキシ樹脂、硬化剤及び添加剤からなるエポキシ樹脂組成物において、すべての材料がハロゲン及びアンチモン化合物の含有量が0.1重量%以下であり、(a) エポキシ樹脂の少なくとも1つがオキサゾリン環とエポキシ基を同時に分子骨格に含むエポキシ樹脂、(b) 硬化剤の少なくとも1つがフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類の重縮合物でありメチルエチルケトンに固形分80重量%以下にて溶解する変性フェノール樹脂及び(c) 難燃補助作用を有する添加剤を含む難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物。これをワニスとし、基材に含浸、乾燥させてプリプレグを得、この片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して電気配線板用積層板を得る。

[Means of Solution] Epoxy resin, In epoxy resin composition which consists of curing agent and additive putting, All material content of halogen and antimony compound are 0.1 weight% or less, are the condensation polymer of compound and aldehydes where at least one of epoxy resin and the (b) curing agent where at least one of (a) epoxy resin includes oxazoline ring and the epoxy group in molecular skeleton simultaneously has phenols and triazine ring and the flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which includes additive which possesses modified phenolic resin and (c) flame retardant aiding effect which are melted in methylethyl ketone with solid component 80 wt% or less. It designates this as varnish, it impregnates, dries in substrate and obtains prepreg, laminates metal foil in this one surface or both surfaces, heated compression molding does and obtains laminated board for electric wiring panel.

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項1】 エポキシ樹脂、硬化剤及び添加剤からなるエポキシ樹脂組成物において、すべての材料がハロゲン及びアンチモン化合物の含有量が0.1重量%以下であり、(a) エポキシ樹脂のすくなくとも1つがオキサゾリン環とエポキシ基を同時に分子骨格に含むエポキシ樹脂であり、(b) 硬化剤のすくなくとも1つがフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類との縮合物でありメチルエチルケトンに固形分80重量%以下にて溶解する変性フェノール樹脂及び(c) 難燃補助作用を有する添加剤を含む難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 難燃補助作用を有する添加剤が無機充填剤であり、エポキシ樹脂と硬化剤の固形分の合計重量100重量部に対し無機充填剤を30～250重量部配合する請求項1に記載の難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 無機充填剤としてすくなくとも30重量部以上の無機水和物を含有する請求項1または請求項2に記載の難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 硬化剤のすくなくとも1つに用いるフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類の縮合物でありメチルエチルケトンに固形分80重量%以下にて溶解する変性フェノール樹脂が、フェノールとビスフェノールAまたはフェノールとアルキルフェノール類を併用し、トリアジン環を有する化合物がメラミンである請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 硬化剤として、すくなくともフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類の重縮合物でありメチルエチルケトンに固形分80重量%以下にて溶解する変性フェノール樹脂とフェノール類のノボラック樹脂を併用し配合する請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 エポキシ樹脂として、エポキシ当量が400～600 g/eqであるビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂をエポキシ樹脂のうち50重量%以上配合する請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1ないし請求項6に記載の難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物において、リン含有化合物を含まない難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物。

[Claim 1] Epoxy resin. In epoxy resin composition which consists of curing agent and additive putting. All material content of halogen and antimony compound being 0.1 weight% or less, to be. It is a epoxy resin where to be little also one of (a) epoxy resin includes oxazoline ring and epoxy group in molecular skeleton simultaneously, it is a condensate of compound and aldehydes where at least one of (b) curing agent has the phenols and triazine ring and flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which includes additive which possesses modified phenolic resin and (c) flame retardant aiding effect which are melted in methylethyl ketone with solid component 80 wt% or less.

[Claim 2] Additive which possesses flame retardant aiding effect is inorganic filler, vis-a-vis total weight 100 parts by weight of solid component of epoxy resin and curing agent flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which is stated in the Claim 1 which inorganic filler 30 to 250 parts by weight is combined.

[Claim 3] Flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which is stated in Claim 1 or Claim 2 which at least contains the inorganic hydrate of 30 parts by weight or more as inorganic filler.

[Claim 4] It is a condensate of compound and aldehydes which possess phenols and the triazine ring using for at least one of curing agent and flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which is stated in any of Claim 1 through Claim 3 where compound where modified phenolic resin which is melted in methylethyl ketone with solid component 80 wt% or less, jointly uses phenol and the bisphenol A or phenol and alkylphenols, possesses triazine ring is melamine.

[Claim 5] As curing agent, it is a condensation polymer of compound and aldehydes which at least possess phenols and triazine ring and flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which is stated in the any of Claim 1 through Claim 4 which jointly uses novolak resin of modified phenolic resin and the phenols which are melted in methylethyl ketone with solid component 80 wt% or less and combines.

[Claim 6] As epoxy resin, bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin where epoxy equivalent is 400 to 600 g/eq the inside 50 weight % or more of epoxy resin was stated in any of Claim 1 through Claim 5 which is combined flame resistance nonhalogen epoxy resin composition.

[Claim 7] Flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which does not include phosphorus-containing compound in flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which is stated in Claim 1 through Claim 6.

【請求項 8】 請求項 1 ないし請求項 7 に記載の難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物をワニスとし、基材に含浸、乾燥させて得られるプリプレグ、

【請求項 9】 請求項 8 に記載の同種又は異種のプリプレグを組み合わせて用い、その片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して得られる電気配線板用積層板

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気配線板用絶縁材料、成型材用、接着用、特にガラス基材エポキシ樹脂電気配線板用絶縁材料に適した難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物、それを用いたプリプレグ及び電気配線板用積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂組成物は、優れた電気絶縁性、電気特性、接着性、硬化物の機械特性等により電気絶縁材料を中心に広く使用されている。これらの電気絶縁材料は、ガラス基材エポキシ樹脂電気配線板用絶縁材料に代表されるように、安全性の面から高い難燃性が求められハロゲン系難燃剤、アンチモン化合物またはリン系難燃剤等を併用して難燃化されている。しかしながら近年、環境汚染や毒性の面からこれらに使用される材料の規制が高まってきている。中でも、ダイオキシン等の有機ハロゲン物質の毒性、発がん性が問題となっておりハロゲン物質の低減、削除が強く求められている。

【0003】また、アンチモンの発ガン性の問題から、アンチモン化合物についても低減、削除の要求が高まっている。このような状況のなかリン系難燃剤や無機水和物による代替が提案され検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リン系難燃剤を中心として難燃化した場合、耐熱性、吸湿による特性劣化、炭化促進による難燃作用のために高電圧下において導通トラックが形成されやすくその結果、耐トラッキング性が低下してくる。また、赤リンを主成分としたリン系難燃剤を使用した場合、発火性や燃焼時に発

[Claim 8] Prepreg where it designates flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which is stated in Claim 1 through Claim 7 as varnish, it impregnates, dries in substrate and is acquired.

[Claim 9] Laminated board for electric wiring panel where it uses combining prepreg of same kind or different kind which is stated in Claim 8 laminates metal foil in one surface or both surfaces, the heated compression molding does and is acquired.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention insulating material for electric wiring panel, flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which is suited for molding, for adhesion and insulating material for especially glass substrate epoxy resin electric wiring panel, regards the prepreg and laminated board for electric wiring panel which use that.

[0002]

[Prior Art] Epoxy resin composition has widely been used electrically insulating material for center by electrically insulating property, the electrical property, adhesiveness and mechanical property etc of cured product which are superior. As for these electrically insulating material, in order to be represented in insulating material for the glass substrate epoxy resin electric wiring panel, it can seek high flame resistance from aspect of safety and the halogen type flame retardant, jointly uses antimony compound or phosphorus type flame retardant and etc flame retardation is done. But recently, regulation of material which from aspect of the environmental contamination and toxicity is used for these has increased. toxicity of dioxin or other organic halogen substance, carcinogenesis has become problem even among them and decrease and deletion of halogen substance are strongly sought.

[0003] In addition, from problem of carcinogenicity of antimony, concerning the antimony compound it decreases, demand for deletion has increased. Medium phosphorus type flame retardant of this kind of condition and substitution with the inorganic hydrate it is proposed and is examined.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] But, when flame retardation it does with phosphorus type flame retardant as center, continuity track is formed because of fire-retarding action due to property degradation and carbonizing promotion with heat resistance and absorbed moisture in under high voltage easily as a result, the tracking resistance decreases. In addition, when

生ずるフォスフィンガスの有害性が問題であり、難燃性と積層板の特性や加工性との両立を図ることが困難であった。また、無機水和物を中心として難燃化した場合、無機水和物の極端な程の高充填が必要であり、積層板の加工性、耐熱性等が著しく低下するなどの問題が生じる。本発明はこれらの問題を解決し、耐熱性、耐トラッキング性、安全性が高く、かつ難燃性、加工性、耐熱性の優れたエポキシ樹脂組成物及びそれを用いたプリプレグ、電気配線板用積層板を提供することを目的とした。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤及び添加剤からなるエポキシ樹脂組成物において、すべての材料がハロゲン及びアンチモン化合物の含有量が0.1重量%以下であり、(a)エポキシ樹脂のすくなくとも1つがオキサゾリン環とエポキシ基を同時に分子骨格に含むエポキシ樹脂であり、(b)硬化剤のすくなくとも1つがフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類との縮合物でありメチルエチルケトンに固形分80重量%以下にて溶解する変性フェノール樹脂及び(c)難燃補助作用を有する添加剤を含む難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物である。また、本発明は、難燃補助作用を有する添加剤が無機充填剤であり、エポキシ樹脂と硬化剤の固形分の合計重量100重量部に対し無機充填剤を30～250重量部配合すると好ましく、また、無機充填剤として、すくなくとも30重量部以上の無機水和物を含有する無機充填剤を配合すると好ましいものである。さらに、本発明は、硬化剤のすくなくとも1つに用いるフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類の重縮合物でありメチルエチルケトンに固形分80重量%以下にて溶解する変性フェノール樹脂が、フェノールとビスフェノールAまたはフェノールとアルキルフェノール類を併用し、トリアジン環を有する化合物がメラミンであると好ましい難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物である。そして、硬化剤として、すくなくともフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類の重縮合物でありメチルエチルケトンに固形分80重量%以下にて溶解する変性フェノール樹脂とフェノール類のノボラック樹脂を併用し配合すると好ましく、エポキシ樹脂として、エポキシ当量が400～600g/eqであるビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂をエポキシ樹脂のうち50重量%以上配合すると好ましいものである。また、本発明は、耐トラッキング性を向上させるため前記難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物において、リン含有化合物を含まないと好ましい難燃性非ハ

phosphorus type flame retardant which designates red phosphorus as main component is used, damage of phosphine gas which occurs at time of pyrophoric and combustion was problem, characteristic of laminated board and fabricability assuring both achievements of flame resistance and were difficult. In addition, when flame retardation it does with inorganic hydrate as center, the high filling of extreme extent of inorganic hydrate is necessary, or other problem where the fabricability and heat resistance etc of laminated board decrease considerably occurs. this invention solves these problem, heat resistance, tracking resistance and safety are high, it designated that epoxy resin composition and use that prepreg and the laminated board for electric wiring panel where at same time flame resistance, fabricability and the heat resistance are superior are offered as object.

[0005]

[Means to Solve the Problems] As for this invention, epoxy resin, In epoxy resin composition which consists of curing agent and additive putting, All material content of halogen and antimony compound being 0.1 weight% or less, to be, it is a epoxy resin where to be little also one of (a) epoxy resin includes oxazoline ring and epoxy group in molecular skeleton simultaneously, it is a condensate of compound and aldehydes where at least one of (b) curing agent has the phenols and triazine ring and it is a flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which includes additive which possesses modified phenolic resin and (c) flame retardant aiding effect which are melted in the methylethyl ketone with solid component 80 wt% or less. In addition, this invention, additive which possesses flame retardant aiding effect is the inorganic filler, inorganic filler 30 to 250 parts by weight it combines when vis-a-vis total weight 100 parts by weight of the solid component of epoxy resin and curing agent, when inorganic filler which is desirable, in addition, at least contains inorganic hydrate of 30 parts by weight or more as inorganic filler, is combined they are desirable ones. Furthermore, this invention is condensation polymer of compound and aldehydes which possess phenols and triazine ring which are used for at least one of the curing agent and when compound where modified phenolic resin which is melted in methylethyl ketone with solid component 80 wt% or less, jointly uses phenol and bisphenol A or phenol and the alkylphenols, possesses triazine ring is melamine it is a desirable flame resistance nonhalogen epoxy resin composition. And, as curing agent, it is a condensation polymer of compound and aldehydes which at least possess phenols and triazine ring and when it jointly uses the novolak resin of modified phenolic resin and phenols which are melted in methylethyl ketone with the solid component 80 wt% or less and combines it is desirable, when bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin where epoxy equivalent is 400 to 600 g/eq as epoxy resin,

ロゲンエポキシ樹脂組成物である。そして、難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物をワニスとし、基材に含浸、乾燥させてプリプレグを作製し、このプリプレグの同種又は異種のプリプレグを組み合わせて用い、その片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して得られる電気配線板用積層板である。プリプレグに用いる基材は、織布又は不織布が好ましく、織布から得られる同種のプリプレグあるいは不織布から得られる同種のプリプレグをそれぞれ単独で用いて積層板にしたり、また、コンポジット積層板のように不織布から得られるプリプレグの両面に織布から得られるプリプレグを積層し、更にその外側に金属箔を積層し加熱加圧成形して電気配線板用積層板を得る。そして、織布、不織布に用いる難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物は、組成がその範囲内なら異なっても良い。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明者らは、難燃化手法について鋭意検討した結果、エポキシ樹脂と硬化剤と難燃補助作用を有する添加剤からなるエポキシ樹脂組成物において、すべての材料がハロゲン及びアンチモン化合物の含有量が0.1重量%以下であり、エポキシ樹脂のすくなくとも1つがオキサゾリン環とエポキシ基を同時に分子骨格に含むエポキシ樹脂であり、硬化剤のすくなくとも1つがフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類との重縮合物でありメチルエチルケトンに固形分80重量%以下にて溶解する変性フェノール樹脂を使用し、難燃補助作用を有する添加剤を配合した場合、上記の課題が解決されることを見出し本発明を完成するに至った。そして、本発明のエポキシ樹脂組成物により耐熱性や耐トラッキング性を有し、安全性が高くしかも難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供可能となった。

【0007】本発明におけるエポキシ樹脂としては、すくなくとも1つがオキサゾリン環とエポキシ基を同時に分子骨格に含むエポキシ樹脂(A)であり、式(1)で

is combined inside 50 weight % or more of epoxy resin they are desirable ones. In addition, this invention unless phosphorus-containing compound is included tracking resistance in order to improve, in aforementioned flame resistance nonhalogen epoxy resin composition, is desirable flame resistance nonhalogen epoxy resin composition. It is a laminated board for electric wiring panel where and, it designates flame resistance nonhalogen epoxy resin composition as the varnish, it impregnates, dries in substrate and produces prepreg, it uses combining prepreg of same kind or different kind of this prepreg, laminates the metal foil in one surface or both surfaces, heated compression molding does and is acquired. Is used for prepreg as for substrate which, woven fabric or nonwoven fabric desirable. Using prepreg of same kind which is acquired from prepreg or the nonwoven fabric of same kind which is acquired from woven fabric respectively with the alone, it laminates prepreg which is acquired to both surfaces of the prepreg which it makes laminated board, in addition, like composite laminated board is acquired from nonwoven fabric from woven fabric, furthermore laminates the metal foil in outside and heated compression molding does and obtains laminated board for the electric wiring panel. If and, as for flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which is used for woven fabric and nonwoven fabric, the composition inside range it is good differing.

## [0006]

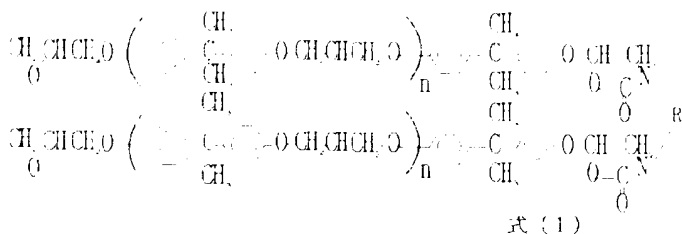
[Embodiment of Invention] As for these inventors, Concerning flame retardation technique result of diligent investigation, In epoxy resin composition which consists of additive which possesses epoxy resin and the curing agent and flame retardant aiding effect putting, All material content of halogen and antimony compound being 0.1 weight% or less, to be, Being a epoxy resin where to be little also one of epoxy resin include the oxazoline ring and epoxy group in molecular skeleton simultaneously to be, It was a condensation polymer of compound and aldehydes where of curing agent also the one has phenols and triazine ring little and you used modified phenolic resin which is melted in methylethylketone with solid component 80 wt% or less, when additive which possesses the flame retardant aiding effect is combined, you discovered fact that the above-mentioned problem is solved and this invention reached to completion. It possessed heat resistance and tracking resistance and, with epoxy resin composition of this invention, the epoxy resin composition where safety furthermore is superior highly in flame resistance it became offer possible.

[0007] Little also it is a epoxy resin (A) where one includes oxazoline ring and the epoxy group in molecular skeleton simultaneously as epoxy resin in this invention, it is a epoxy

示される構造のエポキシ樹脂である。式(1)中Rは各種の多官能イソシアネート化合物よりイソシアネート基を除いた構造であり、nは0~2である。

【0008】

【化 1】



【０００９】本発明で使用するその他のエポキシ樹脂（Ｂ）としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂等があげられ、本発明においては、エポキシ樹脂（Ａ）単独または数種を併用し、必要に応じてエポキシ樹脂（Ｂ）を加えるなど使用目的にあわせて選択可能である。また、本発明の難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物を織布または不織布の基材と複合化したコンポジット積層板に使用する場合、エポキシ樹脂として、エポキシ当量が４００～６００ｇ／ｅｑであるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂またはビスフェノール型エポキシ樹脂を使用するエポキシ樹脂中の５０重量％以上使用することが成形性、特性、コストの両立かはかれるので好ましい。これは、本発明で使用する硬化剤としてフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類の重縮合物でありメチルエチルケトンに固形分８０重量％以下にて溶解する変性フェノール樹脂は反応性が高く、エポキシ当量が４００ｇ／ｅｑ未満であるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂またはビスフェノールＦ型エポキシ樹脂をエポキシ樹脂中の５０重量％以上使用すると硬化が速すぎるため５ＭＰａ未満の低圧力下での成形が困難になり常態および加熱処理後のそりが大きくなってしまふ。また、エポキシ当量が６００ｇ／ｅｑを超えるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂または、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂をエポキシ樹脂中の５０重量％以上使用すると硬化物の耐熱性、難燃性、ガラス転移点温度が低下するようになるためである。

【００１０】本発明で使用する硬化剤のフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類の重縮合物でありメチルエチルケトンに固形分８０重量％以下にて溶解する変性フェノール樹脂を得るために使用するた

resin of structure which is shown with Formula (1). R in Formula (1) is structure which excludes isocyanate group from various polyfunctional isocyanate compound, n is 0 to 2.

[0008]

[Chemical Formula 1]

[0009] You can list: bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, bisphenol novolac type epoxy resin, bisphenol A novolac type epoxy resin, cresol novolac type epoxy resin, the cycloaliphatic epoxy resin, heterocyclic epoxy resin and diglycidyl ether type epoxy resin etc as other epoxy resin (B) which are used with this invention, regard to this invention, you jointly use such as add the epoxy resin (A) alone or several kinds, according to need epoxy resin (B) adjusting to use objective it is selectable. In addition, when flame resistance nonhalogen epoxy resin composition of this invention substrate and you use for the composite laminated board which composite making of woven fabric or nonwoven fabric is done, because 50 weight % or more in the epoxy resin which uses bisphenol A type epoxy resin or bisphenol type epoxy resin where epoxy equivalent is 400 to 600 g/eq as epoxy resin, using you can measure both achievements of moldability, characteristic and cost it is desirable. As for this, As curing agent which is used with this invention phenols, It is a condensation polymer of compound and aldehydes which possess triazine ring and the modified phenolic resin which is melted in methylethyl ketone with solid component 80 wt% or less reactivity becomes high, when bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin where epoxy equivalent is under the 400 g/eq 50 weight % or more in epoxy resin you use in order hardening speed to pass, formation under low pressure under 5 MPa difficult and warpage after ordinary state and heat treatment becomes large. In addition, when bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin where epoxy equivalent exceeds the 600 g/eq are used 50 weight % or more in epoxy resin is because heat resistance of the cured product, it reaches point where flame resistance and glass transition temperature decrease.

[0010] Phenols of curing agent using with this invention, it is a condensation polymer of the compound and aldehydes which possess triazine ring and also it is possible to be able to list phenol and bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S or other

めのフェノール類として、フェノールやビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S などの多価フェノール類、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノールなどのアルキルフェノール類、アミノフェノール、フェニルフェノールなどがあげられ 1 種または 2 種以上を併用することも可能である。好ましくはフェノールとビスフェノール A の組合せ、または、フェノールとアルキルフェノール類を組合せて使用すると、フェノールを単独で使用的場合より積層板に成形するときの硬化時の反応性が抑制され成形性に優れ、また、ビスフェノール A やアルキルフェノールを組み合わせ使用すると、単独で使用的フェノール樹脂の場合より難燃性に優れるので好ましい。また、トリアジン環を有する化合物として、メラミンまたはベンゾグアニミン、アセトグアニミンなどのグアニミン誘導体、シアマル酸またはメチルシアヌレート、エチルシアヌレートなどのシアマル酸誘導体や、イソシアマル酸またはメチルイソシアヌレート、エチルシアヌレートなどのイソシアマル酸誘導体などがあげられる。好ましくは耐熱性及難燃性が良好で、低価格なメラミンが適している。トリアジン環を有する化合物は、その種類や使用量を変化させることにより、例えば N (窒素) 含有量を調整することにより難燃性、反応性、耐熱性などの最適化を図ることができる。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、テトラオキシメチレン等が挙げられこれらに限定されるものではないが、取扱いの容易さからホルムアルデヒドが好ましく、特に価格等の理由からホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドが好ましい。

【0011】本発明で使用する変性フェノール樹脂の合成方法は、前記のフェノール類、トリアジン環を有する化合物、アルデヒド類の主材料を所望の N (窒素) 含有量、水酸基当量になる配合比にて、触媒下に反応させる。このときの触媒としては、トリアジン環を有する化合物の溶解性が良好なことから塩基性触媒が好ましく、中でも金属等が触媒残として残ると電気絶縁材料として好ましくないため、アミン類が好ましい。反応の順番は制限されず、主材料全てを同時でも、2 種の主材料を先に選択的に反応させることもでき、アセトン、メチルエチルケトン等の各種溶媒の存在下で反応させることにより安定制御が可能で好ましい。反応物は、中和、水洗、加熱処理、蒸留等を常法に従って行い未反応のフェノール類、アルデヒド類、メチロール基、溶媒を除去して本発明で使用する変性フェノール樹脂を得る。

【0012】さらに、本発明で使用する硬化剤の変性フェノール樹脂を数種類組み合わせたり、他のフェノール類のノボラック樹脂と併用して硬化剤として使用するこ

polyvalent phenols, the cresol, xylenol, ethyl phenol, butylphenol or other alkylphenols, amino phenol and phenyl phenol etc as the phenols in order to use in order to obtain modified phenolic resin which is melted in methylethyl ketone with solid component 80 wt% or less, to jointly use one, two or more kinds. When when you use, from when phenol is used with alone forming in laminated board combination of preferably phenol and bisphenol A, or, combining the phenol and alkylphenols, reactivity when hardening to be controlled, to be superior in moldability, in addition, when you use combining bisphenol A and alkylphenol, because from when it is a phenolic resin which is used with the alone it is superior in flame resistance it is desirable. In addition, you can list melamine or benzoguanamine, acetoguanamine or other guanamine derivative, cyanuric acid or methyl cyanurate, ethyl cyanurate or other cyanuric acid derivative and isocyanuric acid or methyl isocyanurate and ethyl cyanurate or other isocyanuric acid derivative etc as compound which possesses triazine ring, preferably heat resistance and flame resistance being satisfactory, inexpensive melamine is suitable. As for compound which possesses triazine ring, to assure flame resistance, the reactivity and heat resistance or other optimization by adjusting for example N (nitrogen) content by changing, it is possible the types and amount used. As aldehydes, it is not something to which formaldehyde, paraformaldehyde, the trioxane and tetra oxymethylene etc are listed and are limited in these. formaldehyde is desirable from ease of handling, formaldehyde and the paraformaldehyde are desirable from especially cost or other reason.

[0011] Synthetic method of modified phenolic resin which is used with this invention, the aforementioned phenols, primary material of compound and aldehydes which possess triazine ring with proportion which becomes desired N (nitrogen) content and the hydroxy group equivalent, reacts under catalyst. As catalyst of this time, basic catalyst is desirable from fact that the solubility of compound which possesses triazine ring is satisfactory, when the metal etc it remains even among them as catalyst remainder, because it is not desirable as electrically insulating material, amine is desirable. sequence of reaction is not restricted, primary material all it is simultaneous, the primary material of 2 kinds it is possible also, selectively to react first, the stability control being possible with acetone, and reacting under existing of methylethyl ketone or other various solvent it is desirable. Following neutralization, water wash, heat treatment and distillation etc to the conventional method, it does reaction product and, removes unreacted phenols, aldehydes, the methylol group and solvent and it obtains modified phenolic resin which is used with the invention.

[0012] Furthermore, several types combining jointly using modified phenolic resin of curing agent which is used with this invention, with novolak resin of other phenols it can use, as



とができ、それにより硬化剤単独では得られない成形性や難燃性、耐熱性を得ることが可能であるため併用すること好ましい。硬化剤はエポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して硬化剤の水酸基 0.5 ~ 1.5 当量の範囲で配合する。

【0013】難燃補助作用を有する添加剤として無機充填剤が挙げられ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ゼオライトやハイドロタルサイト等の無機水和物、クレー、タルク、ワラストナイト、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、シリカ、ガラス粉などの汎用無機充填剤や、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛などの B (ホウ素)、Sn (スズ) 系充填剤や、酸化亜鉛、酸化スズなどの金属酸化物、または、赤リンなどの無機リン系材料や、銅や亜鉛などの硝酸塩などを制限なく使用可能である。また、これら無機充填剤をシランカップリング剤やチタネートカップリング剤などにより処理して使用することにより有機樹脂成分と無機充填剤との接着性が改善され、耐熱性、温度湿度に対する安定性や安全性が増し好ましい。

【0014】ハロゲン及びアンチモン化合物の含有量が 0.1 重量%以下である材料のみを使用して目標の難燃性を達成するためには、エポキシ樹脂組成物中のトリアジン環の含有率を多くする必要があるが、有機樹脂固形分中の N 含有率は 5 重量%程度までが限界であり、難燃性 UL94V-1 または、UL94V-0 を達成するためには、他の特性や成形性を無視して特殊なエポキシ樹脂を使用するか、本発明で使用する変性フェノール樹脂を極端に増量しない限り相当に困難である。そのため、難燃性 UL94V-1 または、UL94V-0 達成のためには、難燃補助作用を有する添加剤が必要である。難燃補助作用を有する添加剤として無機充填剤が好ましく、エポキシ樹脂と硬化剤の固形分の合計 100 重量部に対し、無機充填剤を 30 ~ 250 重量部配合すると好ましい。無機充填剤を 30 重量部以上配合して可燃性物質の割合を減少させ、さらに難燃性 UL94V-0 達成のためには無機充填剤として無機水和物を 30 重量部以上使用することが好ましい。耐トラッキング性を向上させるため、リン含有化合物を使用しない場合は、無機充填剤を 100 重量部以上配合することが好ましい。無機充填剤の配合量が 250 重量部を超える場合、無機充填剤の割合が大きすぎて、不織布や織布基材に難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物のワニスを含浸し、乾燥させて得られるプリプレグには、粘度増大によるボイドや塗りむら等が発生し、得られる積層板の耐熱性や加工性、絶縁性などが劣ってくる傾向にある。さらに高水準の耐熱性、加工性、絶縁性を求める場合には、無機充填剤と共に、有機物系添加物により難燃性を補助し、無機充填剤を減量することにより積層板の特性をより向上させる

curing agent because with curing agent alone it is possible to obtain themoldability and flame resistance and heat resistance which are not acquired with thatalso it is desirable to jointly use. It combines curing agent in range of hydroxy group 0.5 to 1.5 equivalent of curing agent vis-a-vis theepoxy group 1 equivalent of epoxy resin.

[0013] You can list inorganic filler as additive which possesses flame retardant aiding effect, it is ausable aluminumhydroxide, magnesiumhydroxide, zeolite and hydrotalcite (DANA 16b.6.2.1) or other inorganic hydrate, clay, the tale, wollastonite, mica, calcium carbonate, magnesium carbonate, alumina, the silica, glass powder or other general-purpose inorganic filler and zinc borate, zinc stannate, the zinc hydroxystannate or other B(boron), Sn(tin) filler and zinc oxide and tin oxide or other metal oxide, or, red phosphorus or other inorganic phosphorus type material andthe copper and zinc or other nitrate salt etc without restriction. In addition, treating these inorganic filler with silane coupling agent or titanate coupling agent, etc adhesiveness of theorganic resin component and inorganic filler is improved by using stability and safety forthe heat resistance and temperature and humidity increase and are desirable.

[0014] Using only material where content of halogen and anti mony compound is the0.1 weight% or less, in order to achieve flame resistance of goal, It is necessary to make content of triazine ring in epoxy resin composition many, butthe N content in organic resin solid component is limit to 5 weight % extent, in order to achievethe flame resistance UL94V-1 or UL94V-0, if ignoring other characteristic and moldability, youuse special epoxy resin, or increased weight you do not do modified phenolic resin which is used withthe this invention extremely, it is difficult suitably. Because of that, for flame resistance UL94V-1 or UL94V-0 achievement, additive whichpossesses flame retardant aiding effect is necessary, inorganic filler is desirable as additive which possesses flame retardant aiding effect, whenthe inorganic filler 30 to 250 parts by weight is combined vis-a-vis total 100 parts by weight of solid component ofthe epoxy resin and curing agent, is desirable. 30 parts by weight or more combining inorganic filler, decreasing ratio of combustible substance,furthermore for flame resistance UL94V-0 achievement 30 parts by weight or more it is desirable as theinorganic filler to use inorganic hydrate. In order tracking resistance to improve, when phosphorus-containing compound is not used, 100 parts by weight or moreit is desirable to combine inorganic filler. When compounded amount of inorganic filler exceeds 250 parts by weight, ratio of inorganic fillerbeing too large, it impregnates varnish of flame resistance nonhalogen epoxy resin composition in nonwoven fabric,and woven fabric substrate dries and, void and uneven coating etc due to viscosityincrease occur in prepreg which is acquired, are heat resistanceof

ことができる。

【0015】有機物系添加物として、メラミンシアヌレート、メラミンフォスフェートなどのメラミン誘導体やリン酸エステル、亜リン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、含窒素リン化合物、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリフェニルフォスファイトなどの各種有機リン化合物や予め硬化させたエポキシ樹脂などの熱硬化樹脂粉末やシリコン化合物、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性樹脂またはその変成物なども難燃性や耐熱性の向上ができるので配合することもある。但し、前記したように、リン含有化合物を使用した場合、難燃化作用が炭化物の生成を促進し表面部分を既燃焼物で被覆する作用があるため、耐トラッキング性を著しく劣化させてしまう。そのため、耐トラッキング性が要求される用途に使用する場合は極力使用しないことが望ましく、使用する場合でも、積層板の外層部の耐トラッキング性の要求される部分のみはリン含有化合物を使用しないエポキシ樹脂組成物を使用することが好ましい。

【0016】本発明では以上の作用と効果に加えエポキシ樹脂のすくなくとも1つがオキサゾリン環とエポキシ基を同時に分子骨格に含むエポキシ樹脂(A)を必須とすることにより、要求される難燃性のレベルが高い場合に必要無機充填剤の多量配合による加工性、耐熱性の低下およびリン含有化合物の添加による耐トラッキング性の著しい低下を大幅に改善可能とし、各特性バランスを高レベルに保つことを実現可能とする。エポキシ樹脂(A)の好ましい配合量としてはエポキシ樹脂中の5～50重量%であり、5重量%未満では加工性、耐熱性、耐トラッキング性の改善効果に乏しく、50重量%を超えると反応性が速くなり成形性が低下する傾向にある。成形性に問題がない用途においては特に配合の上限を制限するものではない。

【0017】本発明で用いる基材としては、コットン、リントーのような天然繊維基材、アラミド、ポリビニルアルコール、ポリエステル、アクリルのような有機合成

laminated board which is acquired and such as fabricability and insulating property are inferior tendency to which. When furthermore heat resistance of high level, fabricability and the insulating property are sought, it can assist flame resistance with inorganic filler, with the organic substance additive, from characteristic of laminated board it can improve by reduced amount of inorganic filler.

[0015] As organic substance additive, because improvement of flame resistance and heat resistance can also melamine cyanurate, melamine phosphate or other melamine derivative and phosphate ester, phosphite ester, ammonium polyphosphate, the nitrogen-containing phosphorus compound, trimethyl phosphate, triethyl phosphate, triphenyl phosphate, triphenyl phosphite or other various organophosphorus compound and the epoxy resin or other thermal curing resin powder and silicone compound, polyphenylene ether, polyphenylene sulfide and polyethylene terephthalate or other thermoplastic resin or thermally modified material etc which are hardened beforehand, also it is effective to combine. However, as before inscribed, when phosphorus-containing compound is used, flame retarding action promotes formation of carbide and because there is action which covers surface part with already burning matter, tracking resistance deteriorates considerably. Because of that, when you use for application where tracking resistance is required, forcible it is desirable not to use, as for only portion where tracking resistance of outer layer part of laminated board is required it is desirable even with when you use to use epoxy resin composition which does not use phosphorus-containing compound.

[0016] With this invention in making epoxy resin (A) where to be little also one of epoxy resin includes oxazoline ring and epoxy group in molecular skeleton simultaneously in addition to action and effect above necessary to depend. It makes decrease where fabricability due to large amount combination of the inorganic filler which is necessary to case where level of flame resistance being required is high and tracking resistance due to addition of decrease and phosphorus-containing compound of heat resistance are considerable greatly improvement possible, it designates that each characteristic balance is maintained at the high level as realizable. It is a 5 to 50 weight % in epoxy resin as compounded amount where epoxy resin (A) is desirable, under 5 weight % it becomes lacking in improvement effect of fabricability, the heat resistance and tracking resistance when it exceeds 50 weight %, reactivity quick and there is a tendency where moldability decreases. Regarding application which is not problem in moldability it is not something which restricts upper limit of especially combination.

[0017] Inorganic fiber substrate like synthetic organic fiber substrate, glass and asbestos like natural fiber substrate, the aramid, poly vinyl alcohol, polyester and acrylic like

繊維基材、ガラス、アスベストのような無機繊維基材が使用される。難燃性から、ガラス繊維基材が好ましい。ガラス繊維基材としては、Eガラス、Cガラス、Dガラス、Sガラスなどを使用した織布や不織布、短繊維を有機バインダーで接合したガラス不織布、さらに、ガラス繊維とセルロース系繊維や有機繊維とを混抄したものを用いることができる。

【0018】本発明は、硬化剤として難燃性を高めるN（窒素）を含有したトリアジン環を含有する化合物をフェノール類、アルデヒド類と重縮合させた変性フェノール樹脂を使用するため、安定した状態で分子構造中にNを多量に取り込み、さらに難燃性を高める難燃補助作用を有する添加物として無機充填剤を配合することにより、高い難燃性および他特性とのバランスに優れた難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物を得ることが可能である。また、無機充填剤として、難燃作用や作用する温度域の異なる難燃剤を併用することにより各々の難燃剤を単独で使用した場合に比較して相乗的に作用し更に高い難燃性および他特性とのバランスに優れた難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物を得ることが可能である。さらに、必須とするエポキシ樹脂（A）はオキサゾリン環を含むため耐熱性、難燃性にすぐれ、前述の式（1）中のnが0～0.5と反応点のOH基が少なく可撓性、靱性も合わせもつ上に、耐トラッキング性に極めて優れることを見出した。エポキシ樹脂（A）を得るために使用するイソシアネート化合物はポリメチレン・ポリフェニル・ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート等の2官能および多官能イソシアネート化合物、およびその多量体や、アルコールやフェノールによりマスクされたブロックイソシアネートおよびウレタン化合物などが挙げられるがこれらに限定されず、使用するイソシアネート化合物は2種以上組合わせても良い、好ましくは2官能イソシアネート化合物であり、これは官能基数が多すぎた場合にはワニスやブリブregの貯蔵安定性が低下するためである。本発明の難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物を用いることにより難燃性、耐熱性、加工性、耐トラッキング性等を高いレベルで達成することが可能となる。以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

【0019】

【実施例】（実施例1～10及び比較例1～10）表1に実施例及び比較例に使用したエポキシ樹脂、硬化剤（

cotton and linteras substrate which is used with this invention, is used. From flame resistance, glass fiber substrate is desirable. As glass fiber substrate, glass nonwoven fabric which glues woven fabric or nonwoven fabric and short fiber which use the E glass, C glass, D glass and S glass etc with organic binder, furthermore, you can use also those which glass fiber and cellulosic fiber and the organic fiber blending are done.

[0018] As for this invention, compound which contains triazine ring which contains N(nitrogen) which raises flame resistance as curing agent phenols, In order aldehydes and to use modified phenolic resin which condensation polymerization is done, it is possible to obtain flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which is superior in balance of high flame resistance and other characteristic by with state which is stabilized taking in the N to large amount in molecular structure, it combines inorganic filler furthermore as additive which possesses flame retardant aiding effect which raises flame resistance. In addition, it operates synergistic by jointly using flame retardant where the temperature region which operates differs each flame retardant is used with alone by comparison with case where as inorganic filler, fire-retarding action and and furthermore it is possible to obtain flame resistance nonhalogen epoxy resin composition which is superior in balance of high flame resistance and other characteristic. Furthermore, in addition to epoxy resin (A) which is made necessary because the oxazoline ring is included, is superior in heat resistance and flame resistance, then in aforementioned Formula (1) OH group of 0 to 0.5 and reaction site adjusts also flexibility and toughness little and having, fact that quite it is superior in tracking resistance was discovered. As for isocyanate compound which is used in order to obtain epoxy resin (A) polymethylene \* polyphenyl \* polyisocyanate, blocked isocyanate and urethane compound etc which mask are done are listed by the toluene diisocyanate, naphthylene-1,5-diisocyanate or other bifunctional and polyfunctional isocyanate compound, and its oligomer and alcohol and the phenol but it is not limited in these, 2 kinds or more it is good combining the isocyanate compound which is used, it is a preferably bifunctional isocyanate compound, this when number of functional groups is too multi, is because shelf life of varnish and prepreg decreases, flame resistance, heat resistance, fabricability and tracking resistance etc it becomes possible by using flame resistance nonhalogen epoxy resin composition of this invention to achieve with high level. this invention is explained concretely below with Working Example, but the this invention is not something where is limited in only this Working Example.

[0019]

[Working Example(s)] Epoxy resin and curing agent which are used for Working Example and Comparative Example in (

変性フェノール樹脂、フェノール類のノボラック樹脂)、難燃性補助作用を有する添加剤等を示した。表1の硬化剤A、B、Cは、前述した方法で得た変性フェノール樹脂であり、表1に示した主材料の固形分100重量部に対し、0.35重量部のトリエチルアミンを触媒として加え、80°Cにて5時間反応させ、次に水を除去しながら125°Cまで昇温し2時間反応した後に、常圧下で水を除去しつつ185°Cまで昇温してから減圧下で未反応物であるフェノール等を除去して変性フェノール樹脂を得た。そして、以下に示す方法によりワニスを作製し、基材へ塗工(含浸、乾燥)してプリプレグを作製し、これと銅箔を用いて加熱加圧成形し、電気配線板用積層板を成形した。表2に示す配合となるようエポキシ樹脂と硬化剤を各々1種以上使用しエポキシ樹脂と硬化剤のエポキシ基と水酸基が当量となるように配合し、エポキシ樹脂と硬化剤の固形分の合計100重量部に対し、表2に示す添加剤を配合し、ワニス中の固形分の比率が75±3重量%になるように溶剤メチルエチルケトンを加えて攪拌しワニスを作製した。得られたワニスをガラスクロス(厚み0.2mm、坪量210g/m<sup>2</sup>)に固形分が52重量%となるように含浸し、160°Cで10分間乾燥して表層用プリプレグを得た。また、前記ワニスをガラス不織布(坪量73g/m<sup>2</sup>)に固形分89重量%となるように含浸し、160°Cで7分間乾燥して芯材層用プリプレグを得た。表層用プリプレグをそれぞれ1枚ずつ両外層に配置しその間に芯材層用プリプレグを3枚積層し、厚さ18μmの電解銅はくを最外両層に配置して、170°C、80分間、4MPaで加熱、加圧成形して、厚さ1.6mmの両面銅張りコンポジット積層板を得た。また、表層用プリプレグを両外層に配置しその間に芯材層用プリプレグを1枚積層し、厚さ18μmの電解銅箔を最外両層に配置して、170°C、80分間、4MPaで加熱、加圧成形して、厚さ0.8mmの両面銅張りコンポジット積層板を得た。得られたコンポジット積層板について、難燃性、成形性、耐トラッキング性、ドリル加工性及び銅付き耐熱性を測定し、その結果を表2に示した。なお、測定方法は、下記のように行なった。

難燃性: UL94垂直試験法により試験した。

Working Example 1 to 10 and Comparative Example 1 to 10)  
Table 1 (novolak resin of modified phenolic resin and phenols), additive etc which possesses flame resistance aiding effect was shown. As for curing agent A,B,C of Table 1, Being a modified phenolic resin which is acquired with method which you mention earlier to be, Vis-a-vis solid component 100 parts by weight of primary material which is shown in Table 1, to add the triethylamine of 0.35 parts by weight as catalyst 5 hours reacting with 80 °C, while removing water next, temperature rise to do to 125 °C, while the 2 hours after reacting, removing water under ambient pressure, after the temperature rise doing to 185 °C, removing phenol etc which is a unreacted matter under vacuum, it acquired modified phenolic resin. It produced varnish and, with method which is shown below the painting (impregnation and drying) to substrate it produced prepreg, heated compression molding it did this and making use of copper foil, laminated board for electric wiring panel formed. In order to become combination which is shown in Table 2 each one kind or more you used epoxy resin and curing agent and in order for epoxy group and the hydroxy group of epoxy resin and curing agent to become equivalent, you combined, you combined additive which is shown in Table 2, vis-a-vis total 100 parts by weight of solid component of epoxy resin and curing agent, in order for ratio of solid component in varnish to become 75 +/- 3 wt%, you agitated including solvent methylethyl ketone and produced varnish. in order for solid component to become 52 wt% in glass cloth (thickness 0.2 mm and weight 210 g/m<sup>2</sup>), it impregnated varnish which is acquired, 10 min dried with the 160 °C and acquired prepreg for surface layer. In addition, in order to become solid component 89 weight% in glass nonwoven fabric (weight 73 g/m<sup>2</sup>), it impregnated the aforementioned varnish, between 7 min dried with 160 °C and acquired prepreg for core material layer. It arranged prepreg for surface layer respectively in one layer at a time both outer layers and at that time 3-ply lamination did prepreg for core material layer, arranged electrolytic copper foil of thickness 18 μm in outermost both layers, heated with 170 °C, 80 min and the 4 MPa press molding did, acquired both sides copper-clad composite laminated board of thickness 1.6 mm. In addition, it arranged prepreg for surface layer in both outer layers and at that time one layer laminated prepreg for core material layer, arranged the electrolytic copper foil of thickness 18 μm in outermost both layers, heated with 170 °C, 80 min and the 4 MPa press molding did, acquired both sides copper-clad composite laminated board of thickness 0.8 mm. flame resistance, moldability, tracking resistance, drilling behavior and copper equipped heat resistance were measured concerning composite laminated board which is acquired. the result was shown in Table 2. Furthermore, it did measurement method, as description below.

Flame resistance: It tested with UL94 vertical test method.

成形性：コンポジット積層板の銅箔をエッチングにより除去し、主としてボイドの発生状況について評価した。ボイドの発生がなく良好なものを◎で、軽微なボイドが発生したものを○で、ボイドが発生したものを△で、ボイドが全面に発生しているもの及び積層板の周辺部が薄くなっているものを×として評価した。

耐トラッキング性：コンポジット積層板の銅箔をエッチングにより除去し、50×50mmの試験片を作製し、4mm間隔に電極をセットし、一定電圧を印加しながら30秒間隔で塩化アンモニウムの0.1重量%電解液を注射器から滴下し、試験面がトラッキング破壊するまでの滴下数を求めた。次に電圧を変えて電圧と滴下数の関係曲線を作り、50滴に対応する電圧（C.T.I.）を求めた。

ドリル加工性：厚さ1.6mmの両面銅張りコンポジット積層板を3枚重ね、直径0.6mmのアンダーカットドリルを用い、ドリル回転数65Krpm、ドリル送り速度2.8mm/分で穴あけを行った。穴あけを行ったとき、積層板の穴回りに盛り上がりがあるものを△印で、ないものを○印として評価した。

銅付き耐熱性：コンポジット積層板を銅箔が付いたまま、25×25mmの大きさに試験片を作製し、これを260℃のはんだ浴に浮かべ、フクレ、剥がれが発生するまでの時間を測定した。

[0020]

Moldability: It removed copper foil of composite laminated board with etching, it appraised concerning generation condition of void mainly. There was not occurrence of void and with those where void occurs with those where trace void occurs with satisfactory ones, it appraised those where periphery of thing and laminated board where the void occurs in entire surface becomes thin as X.

Tracking resistance: While removing copper foil of composite laminated board with etching, producing the test piece of 50 X 50 mm, setting electrode to 4 mm interval, imparting doing the constant voltage until from injector it drips 0.1 weight% electrolyte solution of ammonium chloride with the 30-sec interval, test surface does tracking breakdown, number of drops was sought. Changing voltage next, it made relating curve of voltage and number of drops, it sought voltage (C.T.I) which corresponds to 50 drop.

Drilling behavior: Both surfaces copper-clad composite laminated board of thickness 1.6 mm making use of undercut drill of pile and diameter 0.6 mm, hole opening was done with drill rotation rate 65K rpm and drill feed rate 2.8 mm/min. When doing hole opening, those which have rise around hole of laminated board with mark, you appraised those which are not as the circ. symbol.

Copper equipped heat resistance: Until composite laminated board while copper foil is attached, test piece is produced in the size of 25 X 25 mm, this is floated in solder bath of 260 °C, the blistering and release occur, time was measured.

[0020]

【表 1】

[Table 1]

項目	記号	内容
エポキシ樹脂	A	オキサゾリン環を含むエポキシ樹脂、エポキシ当量=330~360g/eq、使用イソシアネート化合物:トリレンジイソシアネート、式(1)中の $n=0.15\sim0.25$
	B	ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量=180~190g/eq
	C	ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量=485~505g/eq
	D	ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量=610~630g/eq
	E	フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量=170~190g/eq
硬化剤	A	ホルムアルデヒド+フェノール+ベンゾグアナミン使用;変性フェノール樹脂:N含有量=18~20%、OH当量=210~220g/eq
	B	ホルムアルデヒド+フェノール+メラミン使用;変性フェノール樹脂:N含有量=12~13%、OH当量=120~130g/eq
	C	ホルムアルデヒド+フェノール+ビスフェノールA+メラミン使用;変性フェノール樹脂:N含有量=5~7重量%、OH当量=120~130g/eq
	D	ビスフェノールA型ノボラック樹脂、OH当量=115~120g/eq
添加剤	A	水酸化アルミニウム、平均粒径=3 $\mu$ m
	B	ワラストナイト、平均粒子径=14 $\mu$ m
	C	リン酸エステル化合物

【0021】

[0021]

【表 2】

[Table 2]

項目	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
エポキシ樹脂	A/B=20/80	A/B=20/80	A/B=20/80	A/B=20/80	A/B=20/80	A/C=20/80	A/C=20/80	A/C=20/80	A/B/E=20/40/40	A/C=20/80
硬化剤	A	A	A	B	B	B	C	B/D=50/50	C	C
添加剤A	—	30	100	100	150	150	150	150	150	150
添加剤B	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
添加剤C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8
難燃性 1.6mm	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
難燃性 0.8mm	燃焼	燃焼	V-1	燃焼	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0
成形性	△	△	△	△	x	○	○	○	○	○
耐トラッキング性(V)	450	470	800	800	600	600	600	600	800	800
ドリル加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐付着耐熱性(秒)	90	75	50	105	95	80	110	110	180	150
項目	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
エポキシ樹脂	B	B	B	B	B	C	C	C	B/E=50/50	C
硬化剤	A	A	A	B	B	B	C	B/D=50/50	C	C
添加剤A	—	30	100	100	150	150	150	150	150	150
添加剤B	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
添加剤C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8
難燃性 1.6mm	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
難燃性 0.8mm	燃焼	燃焼	V-1	燃焼	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0
成形性	△	△	△	△	x	○	○	○	○	○
耐トラッキング性(V)	300	350	400	400	600	600	600	600	600	400
ドリル加工性	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△
耐付着耐熱性(秒)	75	60	35	90	80	60	90	90	180	120

【0022】表2に示した実施例、比較例の結果から、本発明におけるオキサゾリン環とエポキシ基を同時に分子骨格に含むエポキシAを併用することにより、難燃性、耐熱性が向上し、加えてドリル加工性および耐トラッキング性が著しく向上することが確認できる。とくに実施例1から無機充填剤を30重量部以上添加することにより厚み1.6mmの積層板で難燃性V-1が達成可能であり、無機充填剤に金属水和物を用いた実施例2では厚み0.8mmの積層板で難燃性V-1が達成可能となり好ましい。また、実施例3、4からメラミン系の硬化剤が耐熱性が良好であることが確認できる。かつ、実施例5、6よりエポキシ当量が400~600g/eqのエポキシ樹脂をエポキシ樹脂中の50重量%以上使用することにより成形ポイドが低減することがわかる。さらに、実施例7、8より硬化剤としてフェノール類、トリアジン環を有する化合物及びアルデヒド類の重縮合物でありメチルエチルケトンに固形分80重量%以下にて溶解する変性フェノール樹脂が、フェノールとビスフェノールAまたはフェノールとアルキルフェノール類を併用し、トリアジン環を有する化合物がメラミンである変性フェノール樹脂や前記変性フェノール樹脂とフェノール類のノボラック樹脂を併用することにより成形ポイド発生を抑制でき、耐熱性も良好となる。また、厚み0.8mmの積層板は難燃性V-0を達成のためには有機リン含有化合物の使用が必要であるが、本発明のオキサゾリン

[0022] From result of Working Example and Comparative Example which are shown in Table 2, the flame resistance and heat resistance improve by jointly using epoxy A which includes oxazoline ring and epoxy group in this invention in molecular skeletons simultaneously, add and can verify that drilling behavior and tracking resistance improve considerably. Especially, flame resistance V-1 is attainable with laminated board of thickness 1.6 mm by the 30 parts by weight or more adding inorganic filler from Working Example 1, with Working Example 2 which uses the metal hydrate for inorganic filler flame resistance V-1 becomes attainable with laminated board of the thickness 0.8 mm and is desirable. In addition, it can verify curing agent of melamine from Working Example 3, 4 that the heat resistance is satisfactory. At same time, it understands that formed void decreases epoxy equivalent the epoxy resin of 400 to 600 g/eq 50 weight % or more in epoxy resin by using from Working Example 5, 6. Furthermore, As curing agent from Working Example 7, 8 phenols, It is a condensation polymer of compound and aldehydes which possess triazine ring and the modified phenolic resin which is melted in methylethyl ketone with solid component 80 wt% or less, jointly use the phenol and bisphenol A or phenol and alkylphenols, be able to control formed void occurrence with modified phenolic resin and aforementioned modified phenolic resin and jointly uses novolak resin of phenols fact that

ン環とエホキシ基を同時に分子骨格に含むエホキシAを使用した実施例10は、耐トラッキング性、耐熱性を維持しつつ厚み0.8mmの積層板で難燃性V-0を達成している。

【0023】

【発明の効果】本発明の難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物及びそれを用いたプリプレグ、電気配線板用積層板は、耐熱性、耐トラッキング性、安全性が高く、かつ難燃性であり、ハロゲンやアンチモンを含まない積層板を提供することができる。

compound which possesses triazine ring is melamine, also heat resistance becomes satisfactory. In addition, as for laminated board of thickness 0.8 mm flame resistance V-0 for achieving use of organic phosphorus-containing compound is necessary, but Working Example 10 which uses oxazoline ring of the this invention and epoxy A which includes epoxy group in molecular skeletons simultaneously, while maintaining tracking resistance and heat resistance, has achieved flame resistance V-0 with laminated board of thickness 0.8 mm.

[0023]

[Effects of the Invention] As for flame resistance nonhalogen epoxy resin composition of this invention and prepreg and laminated board for the electric wiring panel which use that, heat resistance, tracking resistance and safety are high, at the same time it is a flame resistance, laminated board which does not include the halogen and antimony can be offered.